

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-146249

(P2002-146249A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	E 4 J 0 3 9
C 0 9 B 29/16		C 0 9 B 29/16	
29/30		29/30	
29/46	C L A	29/46	C L A
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-341683 (P2000-341683)

(22) 出願日 平成12年11月9日 (2000.11.9)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 安達 慶一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット用インク及びインクジェット記録方法

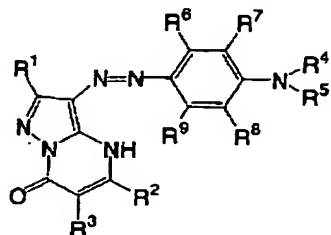
(57) 【要約】

【課題】 良好な黒色の色相を示し、保存安定性に優れ、インク吐出口での目詰まりのないインクジェット用インクを提供する。

【解決手段】 下記一般式 (1) で表される染料から選択される少なくとも1種と水とを含むことを特徴とするインクジェット用インクである。一般式 (1) 中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は種々の置換基を表すが、いずれか少なくとも一つは、スルホン酸基若しくはその塩又はカルボン酸基若しくはその塩を少なくとも一つ含有する。

【化1】

一般式 (1)



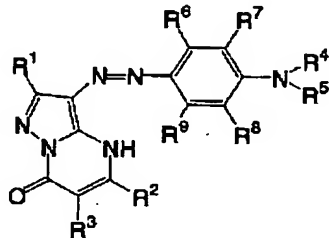
(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される染料から選択される少なくとも1種と水とを含むことを特徴とするインクジェット用インク。

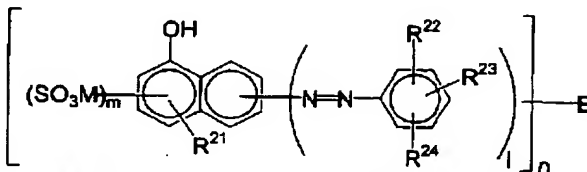
【化1】

一般式(1)



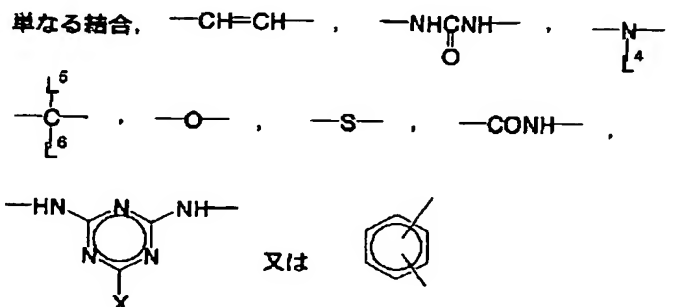
(一般式(1)中、R¹、R²及びR³は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、ア*

一般式(2)



(一般式(2)中、R²¹は水素原子、水酸基、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アリールアゾ基、スルホ基又はカルボキシル基を表し、R²²、R²³及びR²⁴は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アリール基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシル基又はアリールアゾ基を表す。Mは水素原子、アンモニウム又はアルカリ金属を表す。1は1又は2を表し、mは0から2までのいずれかの整数を表し、nは1又は2を表し、nが2のとき、2つあるナフトールアゾ色素部分は同じであっても異なってもよい。nが1のとき、Bは下記一価基の群から選ばれるいずれかの一価基を表し、nが2のとき、Bは下記二価基の群

二価基の群



2

* リールチオ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はアミノ基を表す。R⁴及びR⁵は各々独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルバモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はアミノ基を表す。但し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹のいずれか少なくとも一つは、スルホン酸基若しくはその塩又はカルボン酸基若しくはその塩を少なくとも一つ含有する。)

【請求項2】 水溶性有機溶剤を含有することを特徴とする請求項1に記載のインクジェット用インク。

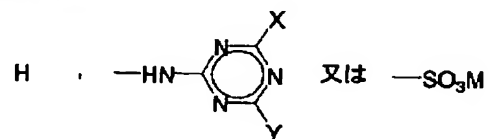
【請求項3】 下記一般式(2)で表される染料から選択される少なくとも一種をさらに含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のインクジェット用インク。

【化2】

※から選ばれるいずれかの二価基を表す。一般式(2)中、R²¹、SO₃M及びアリールアゾ基はナフトールの2~8位のいずれの位置に置換していてもよい。)

【化3】

一価基の群



(式中、X及びYは各々独立して、塩素原子、 $-\text{NL}^1$ 、 $-\text{L}^2$ 又は $-\text{OL}^3$ を表し、L¹、L²及びL³は各々独立して、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、Mは水素原子、アンモニウム又はアルカリ金属を表す。)

【化4】

(3)

3

(式中、 L^4 、 L^5 及び L^6 は各々独立して、水素原子又はアルキル基を表し、 L^5 及び L^6 はそれぞれ互いに結合して5または6員環を形成してもよい。 X は $-NL^1L^2$ 又は $-OL^3$ を表し、 L^1 、 L^2 及び L^3 は各々独立して、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。)

【請求項4】 界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1から3までのいずれか1項に記載のインクジェット用インク。

【請求項5】 尿素及び／又は尿素誘導体を含有することを特徴とする請求項1から4までのいずれか1項に記載のインクジェット用インク。

【請求項6】 請求項1から5までのいずれか1項に記載のインクジェット用インクを用いて被記録材に記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェットプリンター用に好適なインクジェット用インク及び該インクジェット用インクを用いたインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから急速に普及し、更に発展しつつある。前記インクジェット記録方法とは、例えば、ピエゾ素子によりインクに機械的振動又は圧力を加えて液滴を吐出させる方法、加熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方法、又は静電誘引力により液滴を吸引吐出させる方法等、種々のインク吐出方法により液滴を形成し、これらの一部又は全部を紙等の被記録材に付着させて記録を行うものである。このようなインクジェット記録方法に使用するインクとしては、水性インク、油性インク、又は固体（溶解型）インク等が知られている。

【0003】インクジェット用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水及び薬品に対する堅牢性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更には、安価に入手できること等の特性が要求される。又、インクジェット用インクに対しては、インク吐出口での目詰まりを起こさないこと、保存安定性に優れていること、被記録材へのインクの定着性が良く、滲みにくいこと等の特性が要求される。

【0004】インクジェット用インクに用いられる色素として、既に様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されている。しかし、未だに全ての要求を満足する色素は、提供されていないのが現状である。例えば、インクジェット用インクに用いられる色素には、特開平2-36277号公報及び特開平2-36278号公報記載の

4

C. I. (カラーインデックス) アシッドブラック140及びC. I. アシッドブラック187がある。しかし、前記C. I. アシッドブラック140及びC. I. アシッドブラック187は、重金属を含むため、安全性に懸念がある。又、カーボンブラック、特開平1-263165号公報記載のC. I. ダイレクトブラック62、特開平5-125315号公報記載のC. I. ダイレクトブラック154、及び特開昭63-139963号公報記載のC. I. フードブラック2等も、黒色インク用の色素として用いられているが、インク吐出口が目詰まりしやすい等の欠点がある。従って、C. I. 番号が付与された、従来からよく知られている染料や顔料では、インクジェット用インクに用いられる色素に要求される特性が、十分満足されないという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、良好な黒色の色相を示し、保存安定性に優れ、インク吐出口での目詰まりのない、印字性能が安定した信頼性のあるインクジェット用インク及び該インクジェット用インクを用いたインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

【0006】

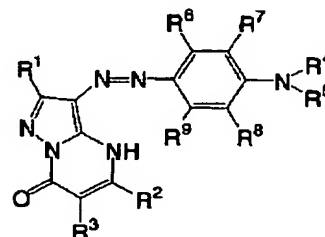
【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 下記一般式(1)で表される染料から選択される少なくとも1種と水とを含むことを特徴とするインクジェット用インクである。

【0007】

【化5】

一般式(1)



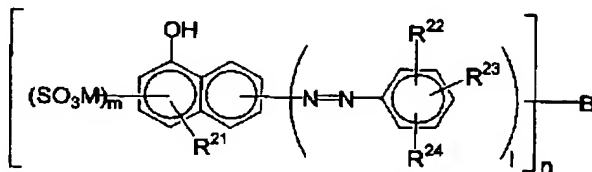
【0008】一般式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はアミノ基を表す。 R^4 及び R^5 は各々独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルバモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又は

(4)

アミノ基を表す。但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 のいずれか少なくとも一つは、スルホン酸基若しくはその塩又はカルボン酸基若しくはその塩を少なくとも一つ含有する。)

【0009】<2> 水溶性有機溶剤を含有することを特徴とする<1>に記載のインクジェット用インクである。

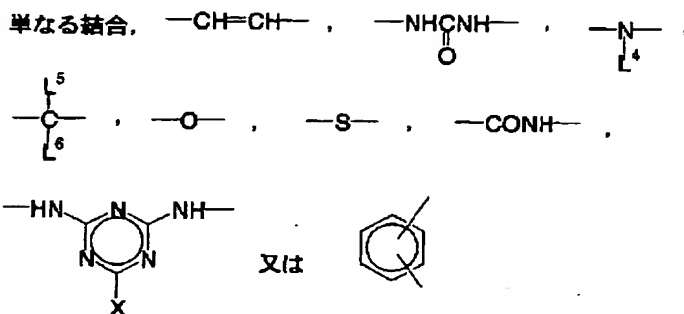
一般式(2)



【0011】一般式(2)中、 R^{21} は水素原子、水酸基、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アリールアゾ基、スルホ基又はカルボキシル基を表し、 R^{22} 、 R^{23} 及び R^{24} は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アリール基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシル基又はアリールアゾ基を表す。Mは水素原子、アンモニウム又はアルカリ金属を表す。

lは1又は2を表し、mは0から2までのいずれかの整数を表し、nは1または2を表し、nが2のとき、2つあるナフトールアゾ色素部分は同じであっても異なってもよい。nが1のとき、Bは下記一価基の群から選ばれるいずれかの一価基を表し、nが2のとき、Bは下記二価基の群から選ばれるいずれかの二価基を表す。一般式(2)中、 R^{21} 、 SO_3M 及びアリールアゾ基はナ

二価基の群



【0015】式中、 L^4 、 L^5 及び L^6 は各々独立して、水素原子又はアルキル基を表し、 L^5 及び L^6 はそれぞれ互いに結合して5または6員環を形成してもよい。Xは $-NL^1L^2$ 又は $-OL^3$ を表し、 L^1 、 L^2 及び L^3 は各々独立して、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

【0016】<4> 界面活性剤を含有することを特徴とする<1>から<3>までのいずれかに記載のインクジェット用インクである。

*<3> 下記一般式(2)で表される染料から選択される少なくとも一種をさらに含有することを特徴とする<1>又は<2>に記載のインクジェット用インクである。

【0010】

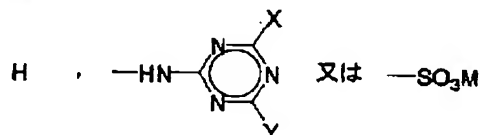
【化6】

※フトールの2～8位のいずれの位置に置換していてもよい。

【0012】

【化7】

一価基の群



【0013】式中、X及びYは各々独立して、塩素原子、 $-NL^1L^2$ 又は $-OL^3$ を表し、 L^1 、 L^2 及び L^3 は各々独立して、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、Mは水素原子、アンモニウム又はアルカリ金属を表す。

【0014】

【化8】

<5> 尿素及び/又は尿素誘導体を含有することを特徴とする<1>から<4>までのいずれかに記載のインクジェット用インクである。

<6> <1>から<5>までのいずれかに記載のインクジェット用インクを用いて被記録材に記録することを特徴とするインクジェット記録方法である。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明のインクジェット用インク及びインクジェット記録方法について説明する。

(5)

7

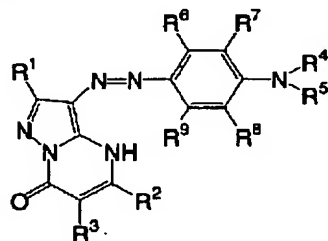
【0018】(インクジェット用インク) 本発明のインクジェット用インクは、下記一般式(1)で表される染料から選択される少なくとも一種と水とを含有してなり、更に必要に応じて、水溶性有機溶剤、後述する一般式(2)で表される染料、界面活性剤、尿素及び/又は尿素誘導体、及びその他の成分を含有してなる。

【0019】一般式(1)で表される染料—

【0020】

【化9】

一般式(1)



【0021】前記一般式(1)中、R¹、R²及びR³は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はアミノ基を表す。

【0022】R¹~R³で表される前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。その中でも、フッ素原子、塩素原子がより好ましい。

【0023】R¹~R³で表される前記アルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよく、不飽和結合を有していてもよい。さらに、前記アルキル基は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリール基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、スルホン酸基若しくはその塩又はカルボン酸基若しくはその塩等が挙げられる。

【0024】R¹~R³で表される前記アルキル基の中でも、炭素原子数1~5のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、イソブチル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、エトキシカルボニルメチル基、1-(エトキシカルボニル)エチル基、エトキシカルボニルエチル基、アセチルアミノエチル基、メタンスルホニルアミノプロピル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、スルホエチル基、スルホプロピル基等が挙げられる。

【0025】R¹~R³で表される前記アリール基は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ

8

基、カルバモイル基、スルファモイル基、アミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、ヒドロキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アミノカルボニルオキシ基、ホスホリルオキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシシル基、スルホ基等が挙げられる。

【0026】R¹~R³で表される前記アリール基の中でも、炭素原子数6~9のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、2-メチルフェニル基、2-クロロフェニル基、2-メトキシフェニル基、2-エトキシフェニル基、2-トリフルオロメチルフェニル基、2,4-ジクロロフェニル基、2,5-ジクロロフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3-クロロフェニル基、3-ニトロフェニル基、3-シアノフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-エトキシフェニル基、3,4-ジクロロフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、3,4-ジメトキシフェニル基、4-クロロフェニル基、4-シアノフェニル基、4-ニトロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-イソプロポキシフェニル基、4-エトキシカルボニルフェニル基、4-フルオロフェニル基、3-アセチルフェニル基、2-アセチルアミノフェニル基、4-メチルチオフェニル基、4-N,N-ジメチルアミノフェニル基のほか、ヒドロキシフェニル基、ジメチルアミノカルボニルオキシフェニル基、4-スルホフェニル基、3-スルホフェニル基、2-スルホフェニル基、4-カルボキシフェニル基、3-カルボキシフェニル基、2-カルボキシフェニル基、3,5-ジカルボキシフェニル基、2,5-ジスルホフェニル基等が挙げられる。

【0027】R¹~R³で表される前記アシル基は、置換基を有していてもよく、その中でも、炭素原子数2~5のアシル基が好ましく、例えば、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、1,1-ジメチルプロパノイル基等が挙げられる。

【0028】R¹~R³で表される前記カルバモイル基は、置換基を有していてもよく、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N,N-ジアルキルカルバモイル基、N,N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基等が含まれる。置換基を有する前記カルバモイル基の中でも、炭素原子数2~5の置換基を有するカルバモイル基が好ましく、例えば、N-メチルカルバモイル基、N-エチルカルバモイル基、N-プロピルカルバモイル基、N-ブチルカルバモイル基等が挙げられる。

【0029】R¹~R³で表される前記アルコキシカルボニル基は、置換基を有していてもよく、その中でも、炭素原子数2~5のアルコキシカルボニル基が好ましく、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル

(6)

9

基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等が挙げられる。

【0030】 $R^1 \sim R^3$ で表される前記アリールオキシカルボニル基は、置換基を有していてもよく、その中でも、炭素原子数7～9のアリールオキシカルボニル基が好ましく、例えば、2-メチルフェニルオキシカルボニル基、2-クロロフェニルオキシカルボニル基、2, 6-ジメチルフェニルオキシカルボニル基、2-メトキシフェニルオキシカルボニル基、3-シアノフェニルオキシカルボニル基、3-ニトロフェニルオキシカルボニル基、4-フルオロフェニルオキシカルボニル基、4-クロロフェニルオキシカルボニル基、4-シアノフェニルオキシカルボニル基等が挙げられる。

【0031】 $R^1 \sim R^3$ で表される前記アシルオキシ基は、置換基を有していてもよく、その中でも、炭素原子数2～4のアシルオキシ基が好ましく、例えば、アセチルオキシ基、プロパノイルオキシ基、ブタノイルオキシ基、トリフルオロメチルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0032】 $R^1 \sim R^3$ で表される前記アルコキシ基は、置換基を有していてもよく、その中でも、炭素原子数1～5のアルコキシ基が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、エトキシカルボニルメチルオキシ基、アミノカルボニルメチルオキシ基、N, N-ジエチルアミノカルボニルメチルオキシ基、N-メチルアミノカルボニルメチルオキシ基、N-エチルアミノカルボニルメチルオキシ基、シアノメチルオキシ基等が挙げられる。

【0033】 $R^1 \sim R^3$ で表される前記アリールオキシ基は、置換基を有していてもよく、その中でも、炭素原子数6～9のアリールオキシ基が好ましく、例えば、フェニルオキシ基、2-クロロフェニルオキシ基、2-メチルフェニルオキシ基、2-メトキシフェニルオキシ基、3-クロロフェニルオキシ基、3-トリフルオロメチルフェニルオキシ基、3-シアノフェニルオキシ基、3-ニトロフェニルオキシ基、4-フルオロフェニルオキシ基、4-シアノフェニルオキシ基等が挙げられる。

【0034】 $R^1 \sim R^3$ で表される前記アルキルチオ基は、置換基を有していてもよく、その中でも、炭素原子数1～6のアルキルチオ基が好ましく、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、イソペンチルチオ基、エトキシカルボニルメチルチオ基、アミノカルボニルメチルチオ基、N, N-ジエチルアミノカルボニルメチルチオ基、N-メチルアミノカルボニルメチルチオ基、N-エチルアミノカルボニルメチルチオ基、シアノメチルチオ基等が挙げられる。

10

【0035】 $R^1 \sim R^3$ で表される前記アリールチオ基は、置換基を有していてもよく、その中でも、炭素原子数6～9のアリールチオ基が好ましく、例えば、フェニルチオ基、2-クロロフェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基、2-メトキシフェニルチオ基、3-クロロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基、3-シアノフェニルチオ基、3-ニトロフェニルチオ基、4-フルオロフェニルチオ基、4-シアノフェニルチオ基等が挙げられる。

10 【0036】 $R^1 \sim R^3$ で表される前記スルファモイル基は、置換基を有していてもよく、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基が含まれる。

【0037】置換基を有する前記スルファモイル基の中でも、炭素原子数1～7の置換基を有するスルファモイル基が好ましく、例えば、N-メチルスルファモイル基、N-エチルスルファモイル基、N-プロピルスルファモイル基、N-ブチルスルファモイル基、N-(2-メチルフェニル)スルファモイル基、N-(2-クロロフェニル)スルファモイル基、N-(2-メトキシフェニル)スルファモイル基、N-(3-クロロフェニル)スルファモイル基、N-(3-ニトロフェニル)スルファモイル基、N-(3-シアノフェニル)スルファモイル基、N-(4-メトキシフェニル)スルファモイル基、N-(4-シアノフェニル)スルファモイル基、N-メチル-N-フェニルスルファモイル基、N, N-ジメチルスルファモイル基等が挙げられる。

30 【0038】 $R^1 \sim R^3$ で表される前記アルキルスルホニル基は、置換基を有していてもよく、その中でも、炭素原子数1～4のアルキルスルホニル基が好ましく、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シアノメチルスルホニル基等が挙げられる。

【0039】 $R^1 \sim R^3$ で表される前記アリールスルホニル基は、置換基を有していてもよく、その中でも、炭素原子数6～9のアリールスルホニル基が好ましく、例えば、フェニルスルホニル基、2-クロロフェニルスルホニル基、2-メチルフェニルスルホニル基、2-メトキシフェニルスルホニル基、3-クロロフェニルスルホニル基、3-トリフルオロメチルフェニルスルホニル基、3-シアノフェニルスルホニル基、3-ニトロフェニルスルホニル基、4-フルオロフェニルスルホニル基、4-シアノフェニルスルホニル基等が挙げられる。

40 【0040】 $R^1 \sim R^3$ で表される前記アミノ基は、置換基を有していてもよく、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N-アシルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基等が含まれる。置換基を有する前記アミノ基と

50

(7)

11

しては、炭素原子数1～9の置換基を有するアミノ基が好ましく、例えば、N-メチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N-プロピルアミノ基、N-イソプロピルアミノ基、N-tert-ブチルアミノ基、N-フェニルアミノ基、N-(2-メチルフェニル)アミノ基、N-(2-クロロフェニル)アミノ基、N-(2-メトキシフェニル)アミノ基、N-(2-イソプロポキシフェニル)アミノ基、N-(3-クロロフェニル)アミノ基、N-(3-ニトロフェニル)アミノ基、N-(3-シアノフェニル)アミノ基、N-(4-メトキシフェニル)アミノ基、N-(4-シアノフェニル)アミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N-アセチルアミノ基、N-ピバロイルアミノ基、N-ベンゾイルアミノ基、N-メチルスルホニルアミノ基、N-フェニルスルホニルアミノ基等が挙げられる。

【0041】前記一般式(1)において、R⁴及びR⁵は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

【0042】R⁴及びR⁵で表される前記アルキル基は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、ハロゲン原子、アリール基、シアノ基、アシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アミノ基、ヘテロ環基、カルボン酸及びその塩又はスルホン酸及びその塩等が挙げられる。

【0043】R⁴及びR⁵で表される前記アルキル基の中でも、炭素原子数1～7のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、エトキシカルボニルメチル基、ブトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルプロピル基、アセチルアミノエチル基、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル基、2-(N,N-ジエチルアミノ)プロピル基、メタンスルホニルアミノプロピル基、アセチルアミノエチル基、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル基、2-(N,N-ジエチルアミノ)プロピル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、スルホエチル基、スルホプロピル基、スルホブチル基等が好ましい。

【0044】R⁴及びR⁵で表される前記アリール基は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、アシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、カルボン酸及びその塩又はスルホン酸及びその塩等が挙げられる。

【0045】R⁴及びR⁵で表される前記アリール基の中

12

でも、炭素原子数6～9のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、2-メチルフェニル基、2-クロロフェニル基、2-メトキシフェニル基、4-クロロフェニル基、2,5-ジクロロフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3-クロロフェニル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-シアノフェニル基、3,4-ジクロロフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、3,4-ジメトキシフェニル基、4-シアノフェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-アミノスルホニルフェニル基、4-エトキシカルボニルフェニル基、4-フルオロフェニル基、3-アセチルフェニル基、2-アセチルアミノフェニル基、2-スルホフェニル基、3-スルホフェニル基、4-スルホフェニル基等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0046】前記一般式(1)において、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルバモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はアミノ基を表す。

【0047】前記R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹で表されるハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルバモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はアミノ基は、前記R¹、R²およびR³で表される、各々の置換基と同義である。

【0048】前記一般式(1)において、前記R⁶及びR⁹の中でも、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基が好ましく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基がより好ましい。

【0049】前記一般式(1)において、前記R⁷及びR⁸の中でも、水素原子、アルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

【0050】但し、前記一般式(1)中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹のいずれか少なくとも一つは、スルホン酸基若しくはその塩又はカルボン酸基若しくはその塩を少なくとも一つ含有する。前記一般式(1)中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹のいずれか少なくとも一つが、スルホン酸基若しくはその塩又はカルボン酸基若しくはその塩を少なくとも一つ含有することによって、前記一般式(1)で表される染料は水溶性になる。

【0051】以下に、本発明に用いられる前記一般式(1)で表される染料の具体例(例示化合物1-1～20)を挙げるが、本発明に用いられる前記染料はこれらに限定されるものではない。

【0052】

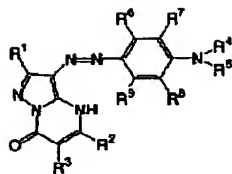
【化10】

50

(8)

13

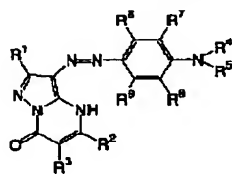
14



例示化合物	-R ¹	-R ²	-R ³	-R ⁴	-R ⁵	-R ⁶	-R ⁷	-R ⁸	-R ⁹
1-1	-CH ₃	-CH ₃		-C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	-OCH ₃	-H	-H	-H
1-2		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ COONa	-CH ₂ COONa	-CH ₃	-H	-H	-H
1-3	-CN	-(i)C ₃ H ₇		-C ₂ H ₅	-CH ₂ COONa	-CH ₃	-H	-H	-H
1-4	-C ₂ H ₅		-H	-(CH ₂) ₄ SO ₃ K	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-H	-H	-H
1-5	-CH ₃		-CH ₃	-(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-H	-OCH ₃	-H
1-6	-CH ₃		-H	-C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₃ SO ₃ NH ₄	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H
1-7			-H	-(CH ₂) ₂ CN	-(CH ₂) ₂ CN	-H	-H	-H	-CH ₃
1-8			-H	-(CH ₂) ₂ OCH ₃	-(CH ₂) ₂ OCH ₃	-H	-H	-H	-CH ₃

【0053】

* 20 * 【化11】



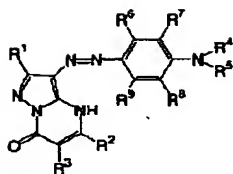
例示化合物	-R ¹	-R ²	-R ³	-R ⁴	-R ⁵	-R ⁶	-R ⁷	-R ⁸	-R ⁹
1-9			-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H
1-10			-CH ₃	-CH ₃	-(CH ₂) ₂ CN	-CH ₃	-H	-H	-H
1-11			-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-Cl	-H	-H	-H
1-12		-NHCOCH ₃	-H	-CH ₂ COONa	-CH ₂ COONa	-CH ₃	-H	-H	-H
1-13		-CH ₃	-COOC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₄ SO ₃ Na	-OCH ₃	-H	-H	-H
1-14		-(i)C ₃ H ₇	-H	-CH ₂ COONa	-CH ₂ COONa	-CH ₃	-H	-H	-H
1-15	-CF ₃		-H	-CH ₃	-(CH ₂) ₂ SO ₃ Na	-CH ₃	-H	-H	-H
1-16	-COOC ₂ H ₅		-H	-(CH ₂) ₃ SO ₃ K	-(CH ₂) ₃ SO ₃ K	-CH ₃	-H	-H	-H

【0054】

40 【化12】

(9)

15



16

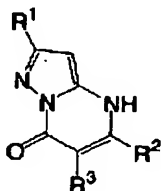
例示化合物	-R ¹	-R ²	-R ³	-R ⁴	-R ⁵	-R ⁶	-R ⁷	-R ⁸	-R ⁹
1-17	-SO ₂ CH ₃		-H	-(CH ₂) ₃ SO ₃ K	-(CH ₂) ₃ SO ₃ K	-CH ₃	-H	-H	-H
1-18		-CH ₃		-(CH ₂) ₃ SO ₃ K	(CH ₂) ₃ SO ₃ K	-CH ₃	H	-H	-H
1-19		-CH ₃	-H	-(CH ₂) ₃ SO ₃ K	-(CH ₂) ₃ SO ₃ K	-OCH ₃	-H	-H	-OCH ₃
1-20		-CH ₃	-H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-H	-H	-H

【0055】前記一般式(1)で表される染料は、下記一般式(4)で表されるピラゾロピリミジン-7-オン誘導体(いわゆるカプラー成分)と、下記一般式(5)で表される4-置換アミノベンゼンジアゾニウム塩(いわゆるジアゾ成分)とを、公知の方法でカップリング反応させて、製造することができる。尚、前記カップリング反応については、Zollinger著「Azo and Diazo Chemistry-Aliphatic and Aromatic Compounds」(Interscience Publishers)等に詳しく記載されている。

【0056】

【化13】

一般式(4)

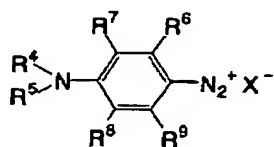


【0057】前記一般式(4)において、R¹、R²及びR³で表される置換基は、前記一般式(1)において、前記R¹、R²及びR³で表される各々の置換基と同義である。

【0058】

【化14】

一般式(5)



【0059】前記一般式(5)において、R⁴~R⁹で表される置換基は、前記一般式(1)において、前記R⁴~R⁹で表される各々の置換基と同義である。X⁻は、酸アニオンを表す。

【0060】また、前記一般式(4)で表されるピラゾロピリミジン-7-オン誘導体は、特開昭64-46752号公報に記載の方法に準じて製造することができ、

前記一般式(5)で表される4-置換アミノベンゼンジアゾニウム塩は、4-置換アミノアニリン誘導体を公知の方法でジアゾ化することにより、製造することができる。

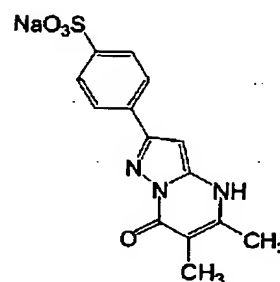
【0061】以下に、前記例示化合物1-2の合成例を示す。

＜例示化合物1-2の合成＞下記構造式を有する化合物A(0.95g)、水及びメタノールの2:1混合液30ml及びトリエチルアミン(0.46g)を混合し、下記構造式を有する化合物B(0.90g)を添加した。室温で30分攪拌した後、メタノールを加え、生成物を析出させて、析出物を濾取した。濾取した生成物を、更にカラムクロマトグラフィーにより精製し、例示化合物1-2を1.05g得た。

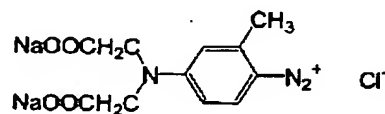
【0062】

【化15】

化合物A



化合物B



【0063】本発明に使用される前記一般式(1)で表される染料は、可視域に吸収を持つが、その吸収スペクトルの形状は、前記化合物を溶解させる溶媒及び前記化合物の使用形態により異なるものとなる。したがって、黒色のアノ色素として使用する場合は、溶媒の種類及び使用形態等を考慮に入れて、最適の条件を定めることが好ましい。

(10)

17

【0064】本発明のインクジェット用インクにおける、前記一般式(1)で表される染料の含有量としては、インクジェット用インクにおいて0.1~20質量%であるのが好ましく、0.5~10質量%であるのがより好ましい。

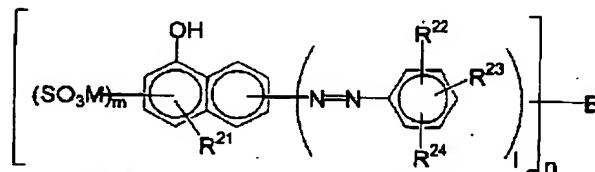
【0065】—水—

前記水としては、脱イオン水が好ましい。

【0066】—水溶性有機溶剤—

本発明のインクジェット用インクは、水溶性有機溶剤を含有するのが好ましい。前記水溶性有機溶剤としては、水より蒸気圧の低いものが好ましい。具体的には、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等)、多価アルコールの低級アルキルエーテル類(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等)、複素環類(例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等)、含硫黄化合物(例えば、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等)、多官能化合物(例えば、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン、トリ*

一般式(2)



【0071】前記一般式(2)中、R²¹は水素原子、水酸基、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アリールアゾ基、スルホ基又はカルボキシル基を表し、R²²、R²³及びR²⁴は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アリール基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシル基又はアリールアゾ基を表す。Mは水素原子、アンモニウム又はアルカリ金属を表す。lは1又は2を表し、mは0から2までのいずれかの整数を表し、nは1または2を表し、nが2のとき、2つあるナフトールアゾ色素部分は同じであっても異なってもよい。nが1のとき、Bは下記一価基の群から選ばれるいずれかの一価基を表し、nが2のとき、Bは下記二価基の群から選ばれるいずれかの二価基を表

18

*エタノールアミン等)などが挙げられる。

【0067】前記多価アルコールの中でも、グリセリン、1,1,1-トリメチロールプロパン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等が好ましく、前記多価アルコールの低級アルキルエーテル類の中でも、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等が好ましく、前記複素環類の中でも、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が好ましく、前記含硫黄化合物の中でも、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等が好ましく、前記多官能化合物の中でも、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が好ましく、これらの中でも、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、2-ピロリドンが、より好ましい。

【0068】前記水溶性有機溶剤は、一種で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。又、前記水溶性有機溶剤の含有量としては、インクジェット用インクにおいて、0.1~20質量%含有することが好ましく、0.5~15質量%含有することが、より好ましい。

【0069】—一般式(2)で表される染料—

本発明のインクジェット用インクは、下記一般式(2)で表される染料をさらに含有しているのが好ましい。下記一般式(2)で表される染料を含有していると、より高い濃度の良好な黒色の色相を呈するので好ましい。

【0070】

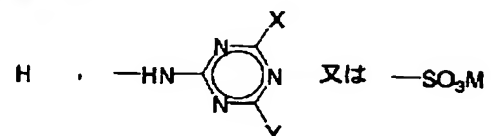
【化16】

す。一般式(2)中、R²¹、SO₃M及びアリールアゾ基はナフトールの2~8位のいずれの位置に置換していてもよい。

【0072】

【化17】

一価基の群



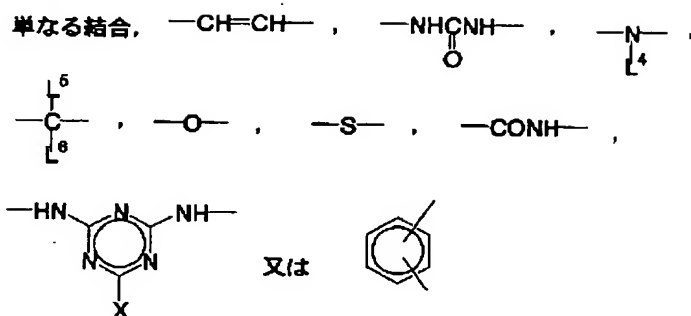
【0073】式中、X及びYは各々独立して、塩素原子、-NL¹L²又は-O-L³を表し、L¹、L²及びL³は各々独立して、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、Mは水素原子、アンモニウム又はアルカリ金属を表す。

(11)

【0074】

19

二価基の群

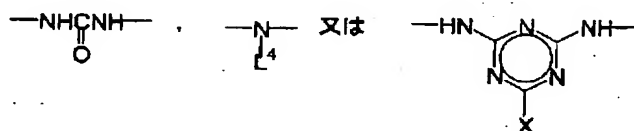


【0075】式中、 L^4 、 L^5 及び L^6 は各々独立して、水素原子又はアルキル基を表し、 L^5 及び L^6 はそれぞれ互いに結合して5または6員環を形成してもよい。Xは $-\text{NL}^1\text{L}^2$ 又は $-\text{OL}^3$ を表し、 L^1 、 L^2 及び L^3 は各々独立して、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

【0076】前記一般式(2)で表される染料の中でも、nが1のときBが下記一価基である染料が好ましい。

【0077】

【化19】

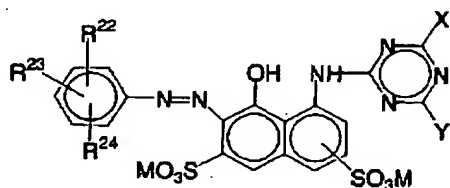


【0080】前記一般式(2)で表される染料の中でも、下記一般式(3)で表される染料が特に好ましい。

【0081】

【化21】

一般式(3)



20

* * 【化18】

【0078】また、前記一般式(2)で表される染料の中でも、nが2のときBが下記二価基の群から選ばれる二価基である染料が好ましい。

【0079】

【化20】

【0082】前記一般式(3)中、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、M、X及びYについては、前記一般式(2)中におけるそれぞれと同義である。

【0083】本発明に使用可能な前記一般式(2)で表される染料の具体例(例示化合物2-1~13)を以下に示すが、本発明に用いられる前記染料は以下の具体例に限定されるものではない。

【0084】

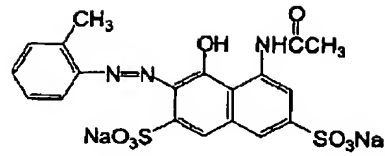
【化22】

(12)

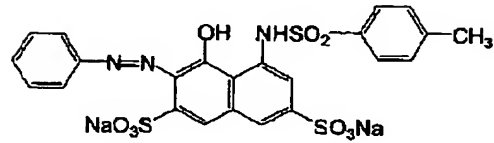
21

22

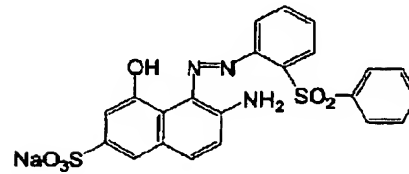
2-1



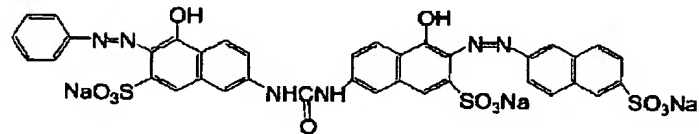
2-2



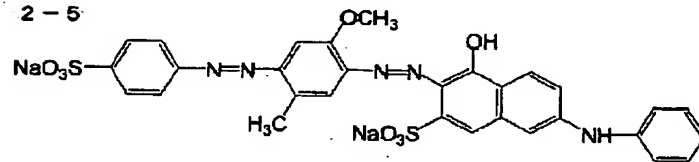
2-3



2-4



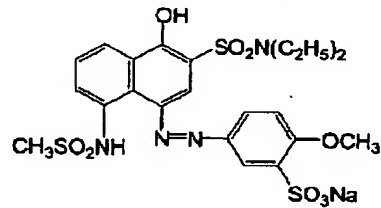
2-5



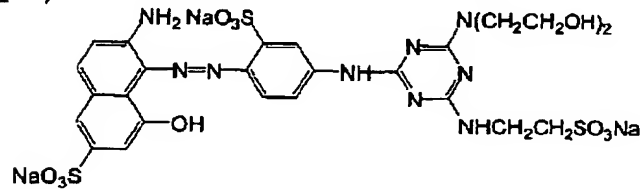
【0085】

【化23】

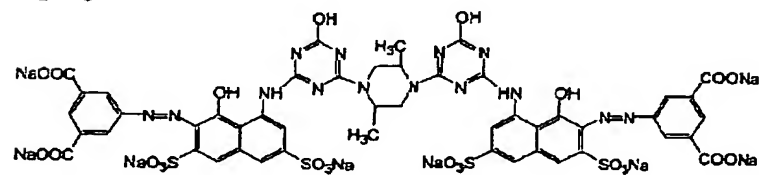
2-6



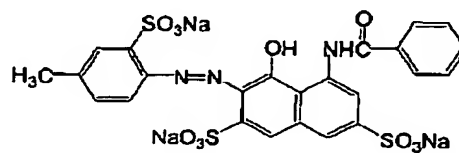
2-7



2-8



2-9



(13)

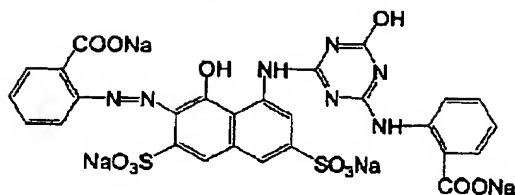
【0086】

23

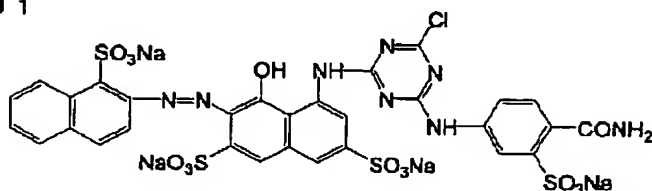
24

* * 【化24】

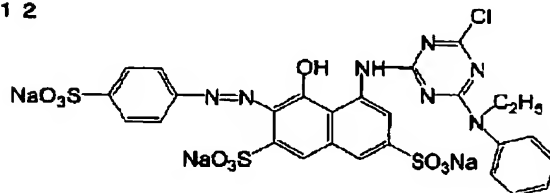
2-10



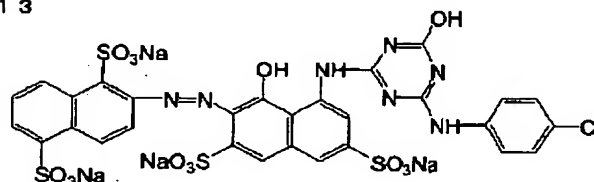
2-11



2-12



2-13



【0087】前記一般式(2)で表される染料は、特開昭59-78273号、同60-81266号及び同62-246974号の各公報に記載された方法により合成することができる。

【0088】本発明のインクジェット用インクにおける、前記一般式(2)で表される染料の含有量としては、0.1~20質量%が好ましく、0.5~10質量%がより好ましい。

【0089】—界面活性剤—

本発明のインクジェット用インクは界面活性剤を含有しているのが好ましい。界面活性剤を含有していると、インク吐出に用いられるノズルの目詰まりを防止できるので好ましい。前記界面活性剤としては、アニオン界面活性剤(脂肪酸塩類、高級アルコールのエステル塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、スルホコハク酸エステル塩類、高級アルコールのリン酸エステル塩類等)、カチオン界面活性剤(脂肪族アミン塩類、4級アンモニウム塩類等)、ノニオン界面活性剤(高級アルコールのエチレンオキシド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキシド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキシド付加物、アセチレングリコールのエチレンオキシド付加物等)、両性界面活性剤(アミノ酸型、ベタイン型等)などが挙げられる。

【0090】前記界面活性剤の中でも、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホネート、ジオ

クチルスルホコハク酸ナトリウム、付加モル数が4~20の前記アルキルフェノールのエチレンオキシド付加物、アセチレングリコールエチレンオキシド付加物

[例えば、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485(すべてエアー・プロダクツケミカルズ社製)]が好ましい。前記界面活性剤の含有量としては、インクジェット用インクにおいて、0.01~10質量%が好ましく、0.1~5質量%がより好ましい。

【0091】—尿素又は尿素誘導体—

本発明のインクジェット用インクは、尿素及び/又は尿素誘導体を含有しているのが好ましい。尿素又は尿素誘導体を含有していると、インク吐出に用いられるノズルの目詰まりを防止できるので好ましい。前記尿素又は尿素誘導体尿素としては、アルキル尿素(例えば、メチル尿素、エチル尿素、N、N'-ジエチル尿素、エチレン尿素、N、N'-ジヒドロキシエチル尿素等)が挙げられる。前記尿素又は尿素誘導体の中でも、メチル尿素、エチル尿素、N、N'-ジエチル尿素、尿素、エチレン尿素、N、N'-ジヒドロキシエチル尿素が好ましく、尿素がより好ましい。前記尿素又は尿素誘導体の含有量としては、インクジェット用インクにおいて0.01~20質量%が好ましく、0.1~10質量%がより好ましい。

【0092】—その他の成分—

(14)

25

本発明のインクジェット用インクは、インク吐出口での乾燥による目詰まりの防止、吐出安定性、プリントヘッド及びインクカートリッジへの適合性、保存安定性、印字後の乾燥性、画質、画像保存性、等の諸機能を向上させるため、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、粘度調整剤、分散剤若しくは分散安定剤、消泡剤、キレート剤、又は防錆剤等を本発明の効果を害しない範囲で含有していてもよい。

【0093】前記浸透促進剤としては、アルコール類（エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1, 5-ペンタンジオール等）、前記アニオン界面活性剤（ラウリル硫酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム等）、又は前記ノニオン界面活性剤、などを使用することができる。前記浸透促進剤は、インクジェット用インクにおいて、0.1～20質量%が好ましい。印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさないためには、インクジェット用インクにおいて1～10質量%が、より好ましい。

【0094】前記紫外線吸収剤としては、以下のものが挙げられる。特開昭58-185677号公報、特開昭61-190537号公報、特開平2-782号公報、特開平5-197075号公報、及び特開平9-34057号公報等記載のベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、及び米国特許第3, 214, 463号等記載のベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、特公昭56-21141号公報、特開平10-88106号公報等記載の桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、特開平8-53427号公報、特開平8-239368号公報、特開平10-182621号公報、特表平8-501291号公報等記載のトリアジン系化合物、及びリサーチ・ディスクロージャーNo. 24239号記載のスチルベン系化合物及びベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物（いわゆる蛍光増白剤）、などが挙げられる。前記紫外線吸収剤を添加することにより、本発明のインクジェット用インクによる画像の保存性を向上させることができる。

【0095】前記酸化防止剤としては、各種の有機系褪色防止剤及び金属錯体系褪色防止剤が挙げられる。前記有機系褪色防止剤としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、及びヘテロ環類、などが挙げられる。又、前記金属錯体系褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体、などが挙げられる。例えば、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17643の第VII

26

のI乃至J項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、及び同No. 15162において、引用されている特許に記載された化合物、並びに特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を挙げられる。

【0096】前記防黴剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、2-フェノキシエタノール、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、並びに1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン（例えば、商品：プロキセルXL2）及びその塩、などが挙げられる。前記防黴剤の含有量としては、インクジェット用インクにおいて0.02～1.00質量%が好ましい。

【0097】前記pH調整剤としては、アルカリ金属の水酸化物（水酸化リチウム、水酸化カリウム等）、無機塩基（炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩、酢酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸二ナトリウム等）、及び有機塩基（N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等）、などが挙げられる。インクジェット用インクの保存安定性を向上させるためには、pH6～10が好ましく、pH7～10がより好ましい。

【0098】前記表面張力調整剤としては、前記界面活性剤として記載されたノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、及びアニオン界面活性剤、などが挙げられる。本発明のインクジェット用インクの表面張力としては、25～70mN/mが好ましく、25～60mN/mであることが、より好ましい。

【0099】前記粘度調整剤としては、前記多価アルコール類やポリビニルアルコールなどが挙げられる。本発明のインクジェット用インクの粘度としては、30mPa・sが好ましく、20mPa・s以下が、より好ましい。

【0100】前記分散剤若しくは分散安定剤としては、前記カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、などが挙げられる。前記消泡剤としては、フッ素系化合物、シリコン系化合物、などが挙げられる。前記キレート剤としては、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）などが挙げられる。前記防錆剤としては、ベンゾトリアゾール及びその誘導体などが挙げられる。

【0101】（インクジェット記録方法）本発明のインクジェット記録方法においては、前記本発明のインクジェット用インクを用いて、被記録材に記録を行う。本発明のインクジェット用インクは、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックのインクを用いたフルカラー印刷に使用することができる。

【0102】—被記録材—

50

(15)

27

前記被記録材としては、普通紙、樹脂コート紙、特開平8-169172号公報、特開平8-27693号公報、特開平2-276670号公報、特開平7-276789号公報、特開平9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、特開平10-217473号公報、特開平10-235995号公報、特開平10-337947号公報、特開平10-217597号公報、及び特開平10-337947号公報等記載のインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器、などが挙げられる。

【0103】前記被記録材は、支持体上にインク受容層を有してなる。前記支持体としては、パルプ、合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよい。前記支持体としては、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー等）によってラミネートされた、紙及びプラスチックフィルムがより好ましく、前記ポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛等）又は色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジム等）を添加したものがより好ましい。

【0104】前記インク受容層は、顔料と水性バインダーとを含有してなり、更に、媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤及びその他の添加剤を含有してなる。

【0105】前記顔料としては、白色顔料が好適に使用され、例えば、無機白色顔料（炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレイ、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等）、有機白色顔料（スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等）、などが挙げられる。前記白色顔料の中でも、多孔性無機顔料が好ましく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等がより好ましい。

【0106】前記水性バインダーとしては、水溶性高分子（ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等）、水分散性高分子（スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等）などが挙げられる。前記水性バインダーは、一種単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。前記水性バインダーの中でも、ポリビニルアルコール及びシラノール変性ポリビニルアルコールが好ましい。顔料に対する付着性及びインク受容層の耐剥離性の点で好適だからである。

28

【0107】前記媒染剤としては、不動化されていることが好ましい。そのため前記媒染剤としては、ポリマー媒染剤が好適に用いられる。前記ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号公報、特開昭54-74430号公報、特開昭54-124726号公報、特開昭55-22766号公報、特開昭55-142339号公報、特開昭60-23850号公報、特開昭60-23851号公報、特開昭60-23852号公報、特開昭60-23853号公報、特開昭60-57836号公報、特開昭60-60643号公報、特開昭60-118834号公報、特開昭60-122940号公報、特開昭60-122941号公報、特開昭60-122942号公報、特開昭60-235134号公報、特開平1-161236号公報、米国特許第2,484,430号、米国特許第2,548,564号、米国特許第3,148,061号、米国特許第3,309,690号、米国特許第4,115,124号、米国特許第4,124,386号、米国特許第4,193,800号、米国特許第4,273,853号、米国特許第4,282,305号、米国特許第4,450,224号の各明細書に記載されている。その中でも、特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤が、好ましい。

【0108】前記耐水化剤は、記録された画像の耐水化に有効であり、例えば、カチオン樹脂が好適に挙げられる。前記カチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ、などが挙げられる。、これらの中でも、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリンが、好ましい。

【0109】前記耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、などが挙げられる。

【0110】前記その他の添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。なお、前記インク受容層は、1層で構成されていてもよいし、2層以上で構成されていてもよい。

【0111】一被記録材のバックコート層ー前記被記録材は、バックコート層を備えていてもよい。前記バックコート層を含んだ構成層には、ポリマーラテックスを添加してもよい。前記ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止等、膜物性改良の目的で使用される。ガラス転移温度が低い（40℃以下）ポリマーラテックスを媒染剤含有層に添加すると、層のひび割れ及び被記録材のカールを防止することができる。又、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に添加することによって

(16)

29

も、被記録材のカールを防止できる。尚、前記ポリマラーテックスについては、特開昭62-245258号、特開昭62-1316648号公報、特開昭62-110066号公報などに記載されている。

【0112】本発明のインクジェット記録方法に用いられるインクジェット記録方式としては、特に制限はなく、例えば、以下の公知のインクジェット記録方式

(1)～(4)、即ち、(1)静電誘引力を利用して液滴を吐出させる電荷制御方式、(2)ピエゾ素子の振動又は圧力を利用して液滴を吐出させるドロップオンデマンド方式(圧力パルス方式)、(3)電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、その放射圧を利用して液滴を吐出させる音響インクジェット方式、(4)インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用して液滴を吐出させるサーマルインクジェット(バブルジェット(登録商標))方式、などが挙げられる。

【0113】なお、前記インクジェット記録方式には、*

ー実施例1のインクー

染料(1-1)

グリセリン

ジエチレングリコール

脱イオン水

【0117】

ー実施例2のインクー

染料(1-2)

グリセリン

ジエチレングリコール

2-ピロリドン

脱イオン水

【0118】

ー実施例3のインクー

染料(1-5)

グリセリン

ジエチレングリコール

ジエチレングリコールモノブチルエーテル

脱イオン水

【0119】

ー実施例4のインクー

染料(1-8)

グリセリン

ジエチレングリコール

サーフィノール465

脱イオン水

【0120】

ー実施例5のインクー

染料(1-14)

グリセリン

エチレングリコール

尿素

脱イオン水

30

*フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式、無色透明のインクを用いる方式が含まれている。

【0114】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。なお、以下の記載において、「部」は、質量部を意味する。

【0115】(実施例1～10)

ーインクジェット用インクの調製ー

下記の成分を各々混合し、溶解させた後、ポアサイズ0.2 μ mのメンブレンフィルター(商品名アストロボアCASL 20 2.5CMD、富士写真フイルム製)を用いて濾過し、実施例1～10の本発明のインクジェット用インクを調製した。又、同様な方法で比較例1～3のインクを調製した。

【0116】

4.0部

12.0部

2.0部

82.0部

5.0部

10.0部

3.0部

2.0部

80.0部

5.0部

12.0部

2.0部

3.0部

78.0部

4.0部

12.0部

10.0部

1.0部

73.0部

4.0部

10.0部

5.0部

1.2部

79.8部

(17)

31

32

【0121】

ー実施例6のインクー

染料(1-2)	3.5部
染料(2-1)	0.5部
グリセリン	12.0部
ジエチレングリコール	8.0部
サーフィノール465	1.0部
脱イオン水	75.0部

【0122】

ー実施例7のインクー

10

染料(1-2)	4.0部
染料(2-7)	0.4部
グリセリン	12.0部
ジエチレングリコール	8.0部
トリエタノールアミン	1.5部
脱イオン水	74.1部

【0123】

ー実施例8のインクー

染料(1-2)	4.5部
染料(2-8)	0.5部
グリセリン	14.0部
ジエチレングリコール	6.0部
サーフィノール465	0.5部
1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン	0.1部
ベンゾトリアゾール	0.1部
脱イオン水	74.3部

【0124】

ー実施例9のインクー

染料(1-2)	4.0部
染料(2-10)	0.5部
グリセリン	12.0部
ジエチレングリコール	8.0部
サーフィノール465	0.5部
脱イオン水	75.0部

【0125】

ー実施例10のインクー

染料(1-2)	3.5部
染料(2-4)	0.4部
グリセリン	9.0部
ジエチレングリコール	9.0部
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム	1.0部
脱イオン水	77.1部

【0126】

ー比較例1のインクー

C.I. フードブラック2	4.0部
グリセリン	10.0部
エチレングリコールモノメチルエーテル	3.0部
脱イオン水	83.0部

【0127】

ー比較例2のインクー

50

(18)

33

C. I. ダイレクトブラック 1 5 4
グリセリン
ジェチレングリコール
脱イオン水

【0128】

—比較例3のインク—

C. I. フードブラック 2
C. I. ダイレクトブラック 1 5 4
グリセリン
ジェチレングリコール
脱イオン水

【0129】—目詰まり性及び色相についての評価—
前記方法で調製された、前記実施例1～10の本発明の
インクジェット用インクと前記比較例のインク1～3と
を用いて、インクジェットプリンターMJ-5000C
(セイコーエプソン株式会社製)により印字を行った。
そして、(1)インク吐出口における目詰まり性及び
(2)色相について、下記の基準で評価した。なお、評
価に使用した被記録材は、下記の4種類の紙である。

【0130】(A) ゼロックスP紙 (富士ゼロックス株 20
式会社製)

(B) ハイグレード専用紙 (富士写真フイルム株式会
社製)

(C) フォト光沢紙EX (富士写真フイルム株式会
社製)

(D) PM写真用紙 (セイコーエプソン株式会社製)

【0131】—目詰まり性及び色相の評価方法及び評価
基準—

(1) 目詰まり性

前記プリンターに評価対象となるインクを充填し、10
分間連続して英数文字を印字後、プリントを停止し、そ
の後2週間放置した。2週間経過後、ノズルの目詰まり
回復操作を行って、何回目の操作回数で文字のかすれ及
び欠けがなくなったかにより、以下の基準で評価した。

目詰まり性：

○：5回以内の回復操作で正常印字が可能

△：6～10回の回復操作で正常印字が可能

×：11回以上の回復操作で正常印字が可能

【0132】(2) 色相

前記プリンターに評価対象となるインクを充填し、前記
(A)～(D)の紙に英数文字及びベタ部を印字後、プ
リントを停止し、2時間以上放置した。その後、任意に
選択された10人の評価者による官能評価を行い、その
結果から下記の基準で6段階に色相を評価した。

色相：

6：濃度が充分あり色相も真黒である。

5：濃度は充分あるが色相がやや赤味黒或いは緑味黒で
ある。

4：やや濃度が低いが色相は真黒である。

3：やや濃度が低く色相がやや赤味黒或いは緑味黒であ 50

34

4. 0部
12. 0部
8. 0部
76. 0部

2. 0部
2. 0部
12. 0部
8. 0部
76. 0部

る。

2：濃度が低い色相は真黒である。

1：濃度が低く色相がやや赤味黒或いは緑味黒である。

【0133】以下、(1)目詰まり性及び(2)色相の
評価結果を、表1に示す。

【0134】

【表1】

	目詰まり性	色相			
		(A)	(B)	(C)	(D)
実施例1	○	3	4	6	6
実施例2	○	4	5	6	6
実施例3	○	4	5	6	6
実施例4	○	3	4	5	5
実施例5	○	3	4	5	5
実施例6	○	5	6	6	6
実施例7	○	5	5	6	6
実施例8	○	6	6	6	6
実施例9	○	5	6	6	6
実施例10	○	5	6	6	6
比較例1	×	1	3	4	4
比較例2	×	1	3	4	4
比較例3	△	2	4	4	4

【0135】表1の結果より、実施例1～10の本発明
のインクジェット用インクは、すべて5回以内の回復操
作で正常印字が可能であったことから、比較例1～3の
インクに比べてインク吐出口における目詰まりが少な
く、保存安定性に優れていることが確認された。又、前
記実施例1～10の本発明のインクジェット用インク
は、(A)ゼロックスP紙(普通紙)及び(B)ハイグ
レード専用紙(インクジェット専用紙)のいずれの被記
録材においても、比較例のインクに比べて印字濃度が高
く、真黒色の色相を得られることが確認された。更に、
受像層にシリカ多孔質層を含有した、いわゆる写真画質
を謳った用紙、即ち、(C)フォト光沢紙EX、及び
(D)PM写真用紙のいずれの被記録材においても、比
較例のインクに比べて、印字濃度が高く、真黒色の色相

(19)

35

を安定して得られることが確認された。

【0136】

【発明の効果】本発明によると、良好な黒色の色相を示し、保存安定性に優れ、インク吐出口での目詰まりのな

36

い、印字性能が安定した信頼性のあるインクジェット用インク及び該インクジェット用インクを用いたインクジェット記録方法を提供することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成13年2月9日(2001. 2. 9)

【化19】

【手続補正1】

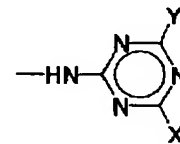
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正内容】

【0077】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターマート(参考)

C 0 9 B 33/04

C 0 9 B 33/04

33/056

33/056

F ターム(参考) 2H086 BA52 BA56 BA59

4J039 AB02 AB07 AD06 AE07 BC09

BC10 BC11 BC12 BC13 BC14

BC15 BC35 BC37 BC40 BC41

BC50 BC51 BC54 BC73 BC74

BC77 BC78 BC79 BE01 BE12

BE22 CA06 EA19 EA41 EA44

EA46 GA24